

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Patent Number: JP1076063
Publication date: 1989-03-22
Inventor(s): HASEGAWA MASARU; others: 05
Applicant(s): DAINICHI COLOR & CHEM MFG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP1076063
Application Number: JP19870232352 19870918
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G5/06; C09B35/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To enhance electrophotographic characteristics of electrophotographic sensitive body by incorporating an azo compound obtained by reacting specified coupler components with a specified diazonium salt simultaneously or successively in a layer formed on a conductive substrate.

CONSTITUTION: The layer formed on the conductive substrate contains the azo compound obtained by reacting the coupler component represented by formula I and the other coupler component represented by formula II with the diazonium salt represented by formula III. In these formulae, R<1> is an optionally substituted hydrocarbon ring or the like; Y is a residue condensing with the benzene ring to form an optionally substituted aromatic hydrocarbon ring or the like; R<2> is methyl, ethyl, propyl, or the like; Z is a residue condensing with the benzene ring and forming an optionally substituted aromatic hydrocarbon ring or the like; A is the group the C atoms of which combine with the N atoms of the azo groups and has n valences; n is 2, 3, or 4; and X<-> is Cl<-> or Br<->, thus permitting electrophotographic characteristics to be enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-76063

⑬ Int. Cl.⁴G 03 G 5/06
C 09 B 35/00

識別記号

3 6 7

庁内整理番号

7381-2H
7433-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-232352

⑰ 出 願 昭62(1987)9月18日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 勝 東京都渋谷区代々木5-52-12
 ⑱ 発 明 者 須 田 修 埼玉県大宮市大谷804-26
 ⑱ 発 明 者 田 中 教 雄 東京都足立区中央本町2-14-22
 ⑱ 発 明 者 河 野 寿 夫 千葉県船橋市宮本4-6-19
 ⑱ 発 明 者 梅 寄 哲 博 埼玉県越谷市赤山町2-176-1
 ⑱ 発 明 者 昔 農 敏 文 埼玉県川口市領家4-2-8
 ⑲ 出 願 人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 染 谷 仁

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に、下記一般式(I)で示されるカップラー成分と下記一般式(II)で示されるジアゾニウム塩に対して同時あるいは逐次に反応させて得られるアゾ化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(式中R¹は置換あるいは非置換の炭化水素環基または置換あるいは非置換の複素環基を示す。また、Yはベンゼン環と融合して置換あるいは非置換の芳香族炭化水素環または置換あるいは非置換の芳香族複素環を形成する残基を示す。)



(式中R²はメチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、または2-メトキシエチル基、ベンジル基、フルフリル基等の置換アルキル基を示す。また、Zはベンゼン環と融合して置換あるいは非置換の芳香族炭化水素環または置換あるいは非置換の芳香族複素環を形成する残基を示す。)



(式中Aは炭素原子でアゾ基の窒素原子に結合しているn個の残基を示す。nは2、3、または4である。また、X⁻はCl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻等のアニオンを示す。)

(2) 前記一般式(I)で示されるカップラー成分と前記一般式(II)で示されるカップラー成分の仕込み比がモル比で1000:1から1:1よ

り成るアゾ化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 感光層が、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有し、上記電荷発生物質が前記一般式(I)で示されるカップラー成分と前記一般式(II)で示されるカップラー成分とを前記一般式(III)で示されるジアゾニウム塩に対して同時あるいは逐次に反応させて得られるアゾ化合物である特許請求の範囲第1項に記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真感光体に関し、特定のアゾ化合物を含有する感光層を設けた新規な電子写真感光体を提供する。

(従来の技術およびその問題点)

近年、電子写真方式の利用は、複写機分野に限らず、印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来は写真技術が使われていた分野へも広がり、また、レーザーやLEDを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。従っ

て電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。

これまで電子写真方式に用いる感光体としては非晶質セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電性物質を主成分とする感光層を有するものが主体であった。これらの無機物質からなる感光体は有用のものではあるが、一方で様々な欠点もある。

近年これを補うため、種々の有機物質を光導電性物質として用いた電子写真感光体が提案され、実用に始され始めた。電子写真感光体は言うまでも無く、電荷発生機能と電荷輸送機能とを有しなければならない。電荷発生物質として使用できる有機化合物としては、フクロシアニン系、多環キノノン系、インジゴ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アゾ系等数多くの原料が提案されているが、実用に至ったものは僅限されている。また電荷輸送物質の選択の範囲も限定されているので、電子写真プロセスの幅広い要求に充分応えられるものは未だ得られていないのが現状である。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは有機電子写真感光体を改良すべく鋭意研究の結果、特定のアゾ化合物を含有する感光層を設けたものが優れた電子写真特性を有することを見出だして本発明に至った。

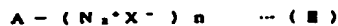
すなわち、本発明は、導電性支持体上に、下記一般式(I)で示されるカップラー成分と下記一般式(II)で示されるカップラー成分とを下記一般式(III)で示されるジアゾニウム塩に対して同時あるいは逐次に反応させて得られるアゾ化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。



(式中R¹は置換あるいは非置換の炭化水素基または置換あるいは非置換の複素環基を示す。また、Yはベンゼン環と融合して置換あるいは非置換の芳香族炭化水素環または置換あるいは非置換の芳香族複素環を形成する環基を示す。)



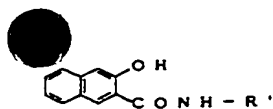
(式中R²はメチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、または2-メトキシエチル基、ベンジル基、フルフリル基等の置換アルキル基を示す。また、Zはベンゼン環と融合して置換あるいは非置換の芳香族炭化水素環または置換あるいは非置換の芳香族複素環を形成する環基を示す。)



(式中Aは炭素原子でアゾ基の窒素原子に結合しているn個の環基を示す。nは2、3、または4である。また、X⁻はCl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻等のアニオンを示す。)

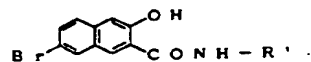
次に本発明を更に詳細に説明する。

前記一般式(I)で示されるカップラー成分の具体例として、次のような化合物がある。

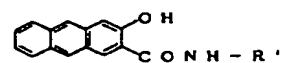


No.	R'
I-1)	フェニル
I-2)	1-ナフチル
I-3)	2-アントラキノニル
I-4)	3-トリフルオロメチルフェニル
I-5)	3,5-ビストリフルオロメチルフェニル
I-6)	4-シアノフェニル
I-7)	4-ピラゾリル
I-8)	2-チアゾリル
I-9)	2-チアゾリン-2-イル
I-10)	4-カルボキシル-2-チアゾリル
I-11)	2-ピリジル
I-12)	2-ピリミジニル
I-13)	4,6-ジメトキシ-2-ピリミジニル
I-14)	2,6-ジメトキシ-4-ピリミジニル
I-15)	2-カルバゾリル
I-16)	2-キノリル

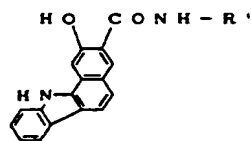
- I-17) 1,3,4-チアジアゾール-2-イル
 I-18) 5-メチル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル
 I-19) 5-エチル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル



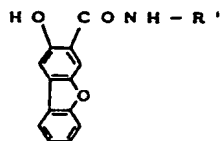
No.	R'
I-20)	フェニル
I-21)	2-ベンゾチアゾリル



No.	R'
I-22)	2-メチルフェニル
I-23)	4,6-ジメチル-2-ピリミジニル

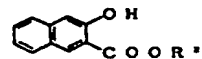


No.	R'
I-24)	4-メトキシフェニル
I-25)	2-メチル-4-メトキシフェニル
I-26)	2-エチルフェニル
I-27)	2-チアゾリル
I-28)	4-メチル-6-メトキシ-2-ピリミジニル




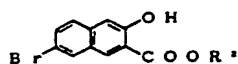
No.	R'
I-29)	2-エトキシフェニル
I-30)	4,6-ジメチル-2-ピリミジニル
I-31)	2,6-ジメトキシ-4-ピリミジニル


前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラ-成分の具体例として、次のような化合物がある。

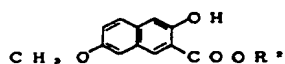



No.	R'	No.	R'
Ⅱ-1)	メチル	Ⅱ-15)	ノニル
Ⅱ-2)	エチル	Ⅱ-16)	デシル
Ⅱ-3)	プロピル	Ⅱ-17)	ウンデシル
Ⅱ-4)	イソプロピル	Ⅱ-18)	ラウリル
Ⅱ-5)	ブチル	Ⅱ-19)	トリデシル
Ⅱ-6)	イソブチル	Ⅱ-20)	ミリスチル
Ⅱ-7)	sec-ブチル	Ⅱ-21)	ペンタデシル
Ⅱ-8)	tert-ブチル	Ⅱ-22)	セチル
Ⅱ-9)	ペンチル	Ⅱ-23)	ヘプタデシル
Ⅱ-10)	イソアミル	Ⅱ-24)	ステアリル
Ⅱ-11)	ヘキシル	Ⅱ-25)	シクロプロピル
Ⅱ-12)	ヘプチル	Ⅱ-26)	シクロペンチル
Ⅱ-13)	オクチル	Ⅱ-27)	シクロヘキシル
Ⅱ-14)	カプリル		




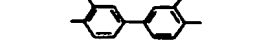


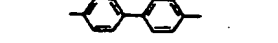
- No. 
 Ⅱ-28) 2-メトキシエチル
 Ⅱ-29) 2-エトキシエチル
 Ⅱ-30) ベンジル
 Ⅱ-31) フルフリル



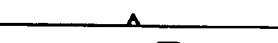



- No. 
 Ⅱ-32) メチル
 Ⅱ-33) エチル
 Ⅱ-34) ステアリル
 Ⅱ-35) ベンジル




- No. 
 Ⅱ-36) メチル
 Ⅱ-37) オクチル

- Ⅱ-6) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-7) 2  C I⁻
 Ⅱ-8) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-9) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-10) 2  P P₄⁻
 Ⅱ-11) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-12) 2  B P₄⁻

(b) 少なくとも二個のベンゼン環を有する含窒素炭化水素基(2個、3個または4個)の場合、

- No. n A Y⁻
 Ⅱ-13) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-14) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-15) 3  B P₄⁻
 Ⅱ-16) 2  B P₄⁻









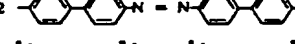
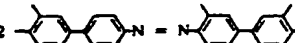
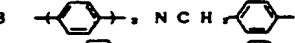

- No. 
 Ⅱ-38) メチル
 Ⅱ-39) 1,4-ブチル
 Ⅱ-40) 2-エトキシエチル

前記一般式(Ⅱ)の具体例として、次のようなジアゾニウム塩がある。





$$A - (N_2^+ X^-) n \quad \cdots (Ⅲ)$$

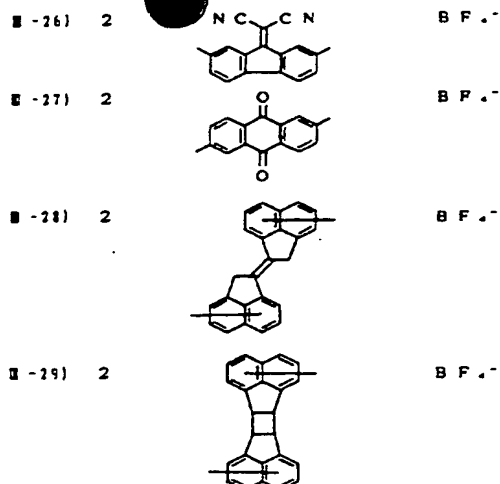
(a) 式中のAが少なくとも一個のベンゼン環を有する2個の炭化水素基の場合、

- No. n A Y⁻
 Ⅱ-1) 2  C I⁻
 Ⅱ-2) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-3) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-4) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-5) 2  B P₄⁻

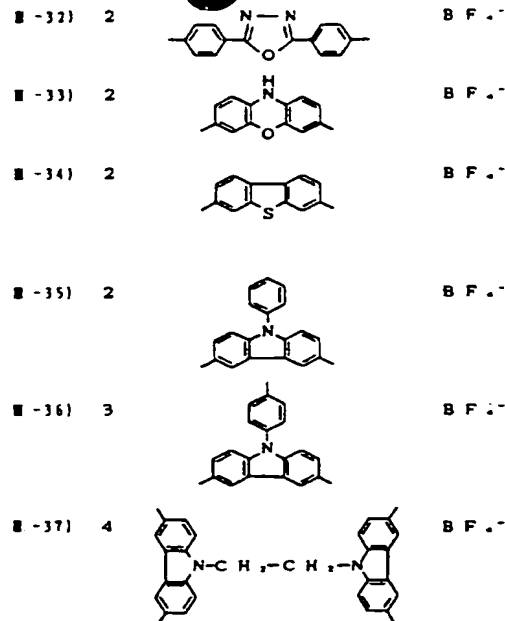
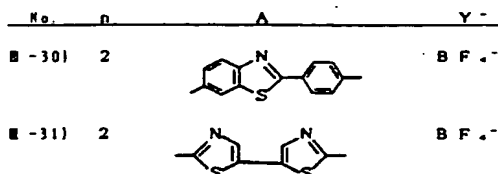
- Ⅱ-17) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-18) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-19) 3  B P₄⁻
 Ⅱ-20) 3  B P₄⁻
 Ⅱ-21) 4  B P₄⁻

(c) 少なくとも一個の融合多環芳香族炭化水素環を有する2個の炭化水素基の場合、

- No. n A Y⁻
 Ⅱ-22) 2  P F₄⁻
 Ⅱ-23) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-24) 2  B P₄⁻
 Ⅱ-25) 2  B P₄⁻



(d) 少なくとも一個の複素環を有する基团または結合多環基 (2個、3個または4個) の場合、



上記 (a)、(b)、(c)、および (d) における各々の炭化水素基、含窒素炭化水素基、ベンゼン環および複素環はハロゲン原子あるいはア

ルキル基、アルコキシ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基等の基によって置換されることもできる。

上記のジアゾニウム塩は、公知の方法で合成できる。例えば、(i) 出発原料物質である一般式 A(NH₂)_n (式中、Aおよびnは前記一般式 (I) の場合と同様である) で表されるジアミノ化合物、トリアミノ化合物またはテトラアミノ化合物を塩酸中、常法によりジアゾ化すると、前記一般式 (II) において X⁻ = Cl⁻ のビス、トリス、またはテトラキスジアゾニウム塩の水溶液が得られる。また、(ii) 前記のジアゾニウムクロリド水溶液にホウフッ化水素酸 HBF₄ またはヘキサフルオロリン酸 HPF₆ を加えると相当するジアゾニウム塩が水に難溶性の固体、所謂「安定化ジアゾニウム塩」となって析出する。

本発明の電子写真感光体は、上記のようにして得られる前記一般式 (II) で示されるジアゾニウム塩を前記一般式 (I) および (II) で示される2種のカップラー成分と同時あるいは逐次にカップ

リング反応させて得られるアゾ化合物を含有することを特徴とする。前述の2種のカップラー成分を同時または逐次に反応させる点を除き、カップリング反応の方法は公知の方法に従って行うことができる。ただし、前記一般式 (I) で示されるカップラー成分は水酸化ナトリウム等の強塩基の水溶液により容易に加水分解されるため、カップリング反応の溶剤としてピリジン、N,N-ジメチルホルムルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤を用い、かつ触媒として酢酸ナトリウム、アミン類、ピリジン類等の弱塩基を用いる方法が好ましい。また、前記一般式 (II) で示されるジアゾニウム塩に対し化学量論的に当量以上のカップラー成分を作用させることは言うまでもない。すなわち、前記一般式 (II) で示されるジアゾニウム塩の仕込みモル数に対し、前記一般式 (I) で示されるカップラー成分と前記一般式 (II) で示されるカップラー成分の仕込みモル数の合計は、前記一般式 (II) において n = 2、3 および 4 の場合それぞれ 2、

3および4の式以上となるよう仕込み量を調整することが好ましい。

前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分とを前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩と同時に反応させる方法としては、

(A-1) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分との混合物をビリジン、キノリン等、それ自身が弱塩基として作用する有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の水溶液または有機溶剤溶液を加える方法、

(A-2) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分との混合物を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の有機溶剤溶液を加えた後、触媒として酢酸ナトリウム、アミン類、ビリジン類等の弱塩基を添加する方法、

(B-2) 前記一般式(Ⅲ)で示されるカップラー成分をビリジン、キノリン等、それ自身が弱塩基として作用する有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の水溶液または有機溶剤溶液を加えた後、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分を固体あるいは溶液として添加する方法、

(B-3) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の有機溶剤溶液を加えた後、前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分とアミン類、ビリジン類等の弱塩基との混合物の有機溶剤溶液を添加する方法、

(B-4) 前記一般式(Ⅲ)で示されるカップラー成分を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の有機溶剤溶液を加えた後、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分とアミン類、ビリジン類等の弱

(A-3) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分との混合物を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ触媒としてトリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類あるいはビリジン類等の弱塩基を加えた後、前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩を添加する方法、
等が挙げられる。

また、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分とを前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩に対して逐次に反応させる方法としては、

(B-1) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分をビリジン、キノリン等、それ自身が弱塩基として作用する有機溶剤の溶液とし、そこへ前記一般式(Ⅲ)で示されるジアジニウム塩の水溶液または有機溶剤溶液を加えた後、前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分を固体あるいは溶液として添加する方法、

塩基との混合物の有機溶剤溶液を添加する方法、
(B-5) 前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ触媒としてトリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類あるいはビリジン類等の弱塩基を加えた後、前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩を添加し、さらに前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分を固体あるいは溶液として添加する方法、

(B-6) 前記一般式(Ⅲ)で示されるカップラー成分を、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の溶液とし、そこへ触媒としてトリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類あるいはビリジン類等の弱塩基を加えた後、前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩を添加し、さらに前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分を固体あるいは溶液として添加する方法、

等が挙げられる。なお、上記のカップリング方法

において前記一般式(Ⅱ)で示されるジアゾニウム塩が所望、「安定化ジアゾニウム塩」(前記一般式(Ⅱ)においてX⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻等)の場合、ジアゾニウム塩を溶液ではなく、固体のまま添加しても良い。

次に、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分との割合(仕込みモル比)であるが、前述のようにカップラー成分の仕込みモル数の合計が前記一般式(Ⅱ)で示されるジアゾニウム塩の仕込みモル数に対して当量以上であれば、任意の割合で仕込むことができる。しかしながら、後述の合成例および実施例に示すように、モル比で(Ⅰ):(Ⅱ)が1000:1から1:1の割合が好ましい。

以下に本発明の電子写真感光体に用いられるアゾ化合物の代表例について、その合成例を示す。

なお、以下の合成例において「部」又は「%」は各々重量部又は重量%を示す。

合成例2~5)

以下に示すジアゾニウム塩、カップラー成分、及びカップラー成分の仕込みモル比を用いた他は合成例1)と同様にして、合成例2~5)のアゾ化合物を合成した。

合成例	ジアゾニウム塩(Ⅱ)	カップラー成分(Ⅰ)	仕込みモル比(Ⅰ):(Ⅱ)
No.	例示No.	例示No.	例示No.
2)	Ⅱ-1)	Ⅰ-27)	Ⅱ-38)
3)	Ⅱ-7)	Ⅰ-9)	Ⅱ-17)
4)	Ⅱ-7)	Ⅰ-12)	Ⅱ-24)
5)	Ⅱ-7)	Ⅰ-30)	Ⅱ-7)

合成例6)[カップリング方法(A-2)]

3,3'-ビストリフルオロメチル-4,4'-ビフェニレンジアミン12.8部を35%塩酸25部と水80部の混合液に分散し、そこへ亜硝酸ナトリウム5.52部を水16部に溶かした溶液を水冷下滴下し、5℃以下で15分間攪拌した後、六フッ

合成例1)[カップリング方法(A-1)]

3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジアミン・二塩酸塩13.0部を35%塩酸25部と水200部の混合液に分散させ、そこへ10%亜硝酸ナトリウム水溶液61部を水冷下、10分間を要し滴下し、滴下終了後、更に15分間攪拌して、前記例示No. Ⅱ-7)のジアゾニウム塩の水溶液を得た。

一方、前記例示No. Ⅰ-1)のカップラー成分15.8部と前記例示No. Ⅱ-1)のカップラー成分4.03部をピリジン2000部中に溶解し、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分の仕込みモル比が75:25のカップラー溶液を調整し、これを氷水浴中5℃以下に冷却し、そこへ上記のジアゾニウム塩溶液を30分を要し滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌し、生じたアゾ化合物をろ別し、N,N-ジメチルホルムアミド1000部で2回、次いで水1000部で3回洗浄した後、減圧下乾燥して精製物25部を得た(収率81%)。

化リン酸アンモニウム20部を水200部に溶かした溶液を加え、析出した結晶をろ別、冷水で洗浄した後、減圧下乾燥し前記例示No. Ⅱ-10)のジアゾニウム塩21.3部を得た(収率84%)。

次に、前記例示No. Ⅰ-8)のカップラー成分5.36部と前記例示No. Ⅱ-1)のカップラー成分0.04部をジメチルスルホキシド950部中に溶解し、前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分の仕込みモル比が99:1のカップラー溶液を調整し、これを氷水浴中5℃以下に冷却し、そこへ上記のジアゾニウム塩6.34部を固体で添加した後、ピリジン2.38部をジメチルスルホキシド50部に溶かした溶液を20分を要し滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌し、生じたアゾ化合物をろ別し、ジメチルスルホキシド500部で3回、次いで水500部で3回洗浄した後、減圧下乾燥して精製物8.37部を得た(収率95%)。

比較合成例 2)

合底例 7~25)

24) ■ -34) I - 2) II -32) 95: 5
25) ■ -37) I - 4) II -28) 65: 35

合成例	ジアゾニウム	カラー成分	仕込み
Ⅱ (Ⅱ)	(Ⅰ)	(Ⅲ)	モル比

合重例 27~33)

合成例	ジアゾニウム	カップラー成分	仕込み
	塩 (Ⅱ)	(Ⅰ) (Ⅲ)	モル比
1	1	1	1
2	1	1	1
3	1	1	1
4	1	1	1
5	1	1	1
6	1	1	1
7	1	1	1
8	1	1	1
9	1	1	1
10	1	1	1
11	1	1	1
12	1	1	1
13	1	1	1
14	1	1	1
15	1	1	1
16	1	1	1
17	1	1	1
18	1	1	1
19	1	1	1
20	1	1	1
21	1	1	1
22	1	1	1
23	1	1	1
24	1	1	1
25	1	1	1
26	1	1	1
27	1	1	1
28	1	1	1
29	1	1	1
30	1	1	1
31	1	1	1
32	1	1	1
33	1	1	1
34	1	1	1
35	1	1	1
36	1	1	1
37	1	1	1
38	1	1	1
39	1	1	1
40	1	1	1
41	1	1	1
42	1	1	1
43	1	1	1
44	1	1	1
45	1	1	1
46	1	1	1
47	1	1	1
48	1	1	1
49	1	1	1
50	1	1	1
51	1	1	1
52	1	1	1
53	1	1	1
54	1	1	1
55	1	1	1
56	1	1	1
57	1	1	1
58	1	1	1
59	1	1	1
60	1	1	1
61	1	1	1
62	1	1	1
63	1	1	1
64	1	1	1
65	1	1	1
66	1	1	1
67	1	1	1
68	1	1	1
69	1	1	1
70	1	1	1
71	1	1	1
72	1	1	1
73	1	1	1
74	1	1	1
75	1	1	1
76	1	1	1
77	1	1	1
78	1	1	1
79	1	1	1
80	1	1	1
81	1	1	1
82	1	1	1
83	1	1	1
84	1	1	1
85	1	1	1
86	1	1	1
87	1	1	1
88	1	1	1
89	1	1	1
90	1	1	1
91	1	1	1
92	1	1	1
93	1	1	1
94	1	1	1
95	1	1	1
96	1	1	1
97	1	1	1
98	1	1	1
99	1	1	1
100	1	1	1

合 成 例 3 4) [カ ャ プ リ ン グ 方 法 (B - 1)]

— 556 —

ジンを1500部中に溶かし、水浴中で5℃以下に冷却した。そこへ、合成例1)の場合と同様にして、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジアミン・二塩酸塩13.0部から合成したジアゾニウム塩の水溶液を加え、更に、前記例示No. I-11)のカップラー成分10.9部(上記ジアゾニウム塩に対し1モル比)をピリジン500部中に溶かした溶液を添加した。反応液を2時間攪拌した後、生じたアゾ化合物を析出し、N,N-ジメチルホルムアミド1000部で2回、次いで水1000部で3回洗浄し、減圧下乾燥して精製物2.4部を得た(収率76%)。

合成例3.5) [カップリング方法(B-2)]

前記例示No. I-1)のカップラー成分8.06部(下記ジアゾニウム塩に対し1モル比)をピリジン1500部中に溶かし、水浴中で5℃以下に冷却した。そこへ、合成例1)の場合と同様にして、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジアミン・二塩酸塩13.0部から合成したジアゾニウム塩の水溶液を加え、更に、前記例示No. I-8)のカ

精製物4.78部を得た(収率55%)。

合成例3.7~4.2)

以下に示すジアゾニウム塩、カップラー成分、及びカップラー成分の仕込みモル比を用いた他は合成例3.6)と同様にして、合成例3.7~4.2)のアゾ化合物を合成した。

合成例	ジアゾニウム塩(Ⅱ)	カップラー成分(Ⅰ)	仕込みモル比
No.	例示No.	例示No.	例示No.
3.7)	Ⅱ-31	I-271	Ⅱ-61 70:30
3.8)	Ⅱ-91	I-291	Ⅱ-151 55:45
3.9)	Ⅱ-141	I-151	Ⅱ-251 60:40
4.0)	Ⅱ-191	I-171	Ⅱ-211 80:20
4.1)	Ⅱ-281	I-261	Ⅱ-231 75:25
4.2)	Ⅱ-351	I-101	Ⅱ-221 90:10

合成例4.3~4.6)

[カップリング方法(B-4)]

前記一般式(Ⅰ)で示されるカップラー成分と

ブラー成分10.8部(上記ジアゾニウム塩に対し1モル比)をN,N-ジメチルホルムアミド1000部中に溶かした溶液を添加した。反応液を2時間攪拌した後、生じたアゾ化合物を析出し、N,N-ジメチルホルムアミド1000部で2回、次いで水1000部で3回洗浄し、減圧下乾燥して精製物1.9部を得た(収率64%)。

合成例3.6) [カップリング方法(B-3)]

前記例示No. I-14)のカップラー成分3.26部(下記ジアゾニウム塩に対し1モル比)をジメチルスルホキシド800部中に溶かし、これを水浴中で5℃以下に冷却した。そこへ、合成例6)に示す方法で合成した前記例示No. Ⅱ-101)のジアゾニウム塩6.34部を固体で添加し、次いで、前記例示No. I-1)のカップラー成分2.02部(上記ジアゾニウム塩に対し1モル比)およびトリエタノールアミン4.48部をジメチルスルホキシド200部中へ溶かした溶液を、5℃以下で15分を要し滴下した。反応液を2時間攪拌後、合成例6)の場合と同様に処理してアゾ化合物の

前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分の添加順序を逆にし、以下に示すジアゾニウム塩、カップラー成分、及びカップラー成分の仕込みモル比を用いた他は合成例3.6)と同様にして、合成例4.3~4.6)のアゾ化合物を合成した。

合成例	ジアゾニウム塩(Ⅱ)	カップラー成分(Ⅰ)	仕込みモル比
No.	例示No.	例示No.	例示No.
4.3)	Ⅱ-81	I-261	Ⅱ-381 60:40
4.4)	Ⅱ-201	I-211	Ⅱ-331 70:30
4.5)	Ⅱ-261	I-61	Ⅱ-161 55:45
4.6)	Ⅱ-331	I-301	Ⅱ-261 65:35

合成例4.7) [カップリング方法(B-5)]

前記例示No. I-13)のカップラー成分3.26部(下記ジアゾニウム塩に対し1モル比)およびピリジン4.48部をジメチルスルホキシド800部中に溶かし、これを水浴中で5℃以下に冷却した。そこへ、合成例6)に示す方法で合成した

THIS PAGE BLANK (USPTO)

前記例示No. Ⅱ-10)のジアゾニウム塩6.34部を固体で添加し、次いで、前記例示No. Ⅱ-11)のカップラー成分2.02部(上記ジアゾニウム塩に対し1モル比)をジメチルスルホキシド200部中へ溶かした溶液を、5で以下で15分を要し滴下した。反応液を2時間攪拌後、合成例6)の場合と同様に処理してアゾ化合物の精製物4.5部を得た(収率52%)。

合成例48~50)

[カップリング方法(B-6)]

前記一般式(I)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分の添加順序を逆にし、以下に示すジアゾニウム塩、カップラー成分、及びカップラー成分の仕込みモル比を用いた他は合成例47)と同様にして、合成例48~50)のアゾ化合物を合成した。

合成例	ジアゾニウム	カップラー成分	仕込み
	塩(Ⅱ)	(I)	(Ⅱ) モル比
No.	例示No.	例示No.	例示No.

分とする電荷発生層と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層を積層してもよいし、電荷発生物質を電荷輸送物質中に分散させた感光層を設けてもよい。これらは中間層を介して設けてもよいので、次のような形態が可能である。

- ①導電性支持体／電荷発生層／電荷輸送層
- ②導電性支持体／電荷輸送層／電荷発生層
- ③導電性支持体／電荷発生物質を含む電荷輸送層
- ④導電性支持体／中間層／電荷発生層／電荷輸送層
- ⑤導電性支持体／中間層／電荷輸送層／電荷発生層
- ⑥導電性支持体／中間層／電荷発生物質を含む電荷輸送層

ここで中間層とは、バリア層あるいは接着層のことである。上記構成の電子写真感光体上に、表面保護等の目的で薄い層を設けることも可能である。

電荷輸送物質は、電子の輸送をするものと正孔

48)	Ⅱ-51	Ⅰ-28)	Ⅱ-9)	1:1
49)	Ⅱ-22)	Ⅰ-19)	Ⅱ-20)	1:1
50)	Ⅱ-31)	Ⅰ-4)	Ⅱ-19)	1:1

本発明は、以上に示すような合成方法により、前記一般式(I)で示されるカップラー成分と前記一般式(Ⅱ)で示されるカップラー成分とを前記一般式(Ⅲ)で示されるジアゾニウム塩に対して同時あるいは逐次に反応させて得られるアゾ化合物の持つ優れた電荷発生機能および分散性を、いわゆる機能分離型の電子写真感光体の電荷発生物質として利用することにより、帯電特性、電荷保持力、光感度、残留電位等の電子写真特性に優れるばかりでなく、被膜物性が良好で、繰り返し使用による劣化が少なく、色、温度に対しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮する電子写真感光体を提供する。

本発明の電子写真感光体の物理的構成は、図知の形態のいずれによってもよい。導電性支持体上に、電荷発生物質である上記のアゾ化合物を主成

の輸送をするものがあるが、本発明の電子写真感光体の形成には、どちらも使用できる。

本発明の電子写真感光体は、有機質の光導電性物質を使用する電子写真感光体の製造において知られている技術に従って、通常の方法で製造できる。例えば、2層構成の感光層を形成する電荷発生層は、前記のアゾ化合物を適当な媒体中で微細粒子とし、必要に応じてバインダーを加え、導電性支持体上に直接または中間層を介して塗布するか、または、既に形成した電荷輸送層の上に塗布し、乾燥する。

有機質の光導電性物質を使用する電子写真感光体においては、電荷発生物質は $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、最速には $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子として感光層中に分散させる必要があるが、本発明のアゾ化合物は容易に、このような微細粒子として分散できることを特徴とする。

バインダーを用いる場合、特に限定はないが、親水性で、誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成高分子化合物が好ましい。各種の熱可塑性

たは熱硬化性の合成樹脂が好適に使用できる。容易に理解される通り、前記の媒体はバインダーを溶解する能力を持つと好都合である。バインダーの使用量は、前記の電荷発生物質に対し、重量で0.1乃至5倍の範囲から選ぶ。

電荷発生層の膜厚は、0.01乃至20 μm の範囲とする。好ましくは0.05乃至5 μm である。

電荷輸送層は電荷輸送物質を適当な媒体に分散あるいは溶解して塗布して乾燥することにより形成できる。電荷輸送物質がポリ-N-ビニルカルバゾールやポリグリシジルカルバゾールの様な、それ自身でバインダーの役割をも果たすものを使用する場合を除き、バインダーを使用することが好ましい。バインダーとしては、電荷発生層の形成に使用するバインダーと同様のものが使用できる。バインダーの使用量は電荷輸送物質の0.2乃至5重量倍が適当である。電荷輸送層の膜厚は1乃至100 μm の範囲とするが、好ましくは5乃至50 μm である。

防止剤、接着促進剤、分散剤等の添加剤を加えても良い。

本発明においては電荷発生層、電荷輸送層、更に中間層あるいは表面層の形成方法として通常の塗布方法を用いることができる。

本発明の電子写真感光体は、次に掲げる実施例からも明らかなように、帯電特性、感度特性、画像形成性において優れており、残留電位特性も良好であり、また繰り返し使用しても感度や電位特性の変動が小さく、光衰も少ない。また、耐熱性も高い。

以下の実施例において、「部」は重量部をあらわす。

実施例1)

前記合成例6)のアゾ化合物1部とポリエステル樹脂(東洋紡「バイロン200」)1部とをテトラヒドロフラン50部中に入れてボールミルにて15時間分散させ、通心式粒度分布測定装置(堀場製作所「CAPA700」)による平均粒度0.28 μm の分散液を得た。これをワイアーコ

一方、上述の電荷発生層形成用の分散液に電荷輸送物質を溶解させて導電性支持体上に塗布すると分散型の感光層が形成される。電荷輸送物質は任意に選べるが、前記した様な、それ自身バインダーとして役立つものを使用する場合は別として一般にバインダーを添加することが好ましい。

導電性支持体と上記の種類型または分散型の感光層の間に中間層を設ける場合、中間層には電荷発生物質、電荷輸送物質、バインダー、添加剤等の1種あるいは2種以上の混合物で、しかも中間層としての機能を損わない範囲で常用の材料を用いることができる。膜厚は10 μm 以下で、好ましくは1 μm 以下が良い。

本発明の電子写真感光体は、この外にも既知の技術を適用することもできる。例えば、感光層は増感剤を含んでいても良い。好適な増感剤は、有機光導電性物質と電荷移動錯体を形成するルイス酸や染料色素等が挙げられる。また、感光層の成膜、機械性、機械的強度等を向上させるために、必要に応じて可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化

ターにてアルミニウム膜上に塗布し、120℃の熱風で30分間乾燥して、膜厚が0.5 μm の電荷発生層を設けた。

その上に、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-p-フェニル-N-ベンジルヒドラゾン5部とポリカーボネイト樹脂(帝人化成「バンライトL-1250」)5部とを1,2-ジクロロエタン70部に溶かした溶液を塗布し、60℃の熱風で3時間乾燥して、膜厚15 μm の電荷輸送層を形成した。

このようにして製造した感光体を、25℃、RH(相対湿度)55%の雰囲気中に放置して潤湿した後、静電試験装置(川口電機製作所「SP-428」)を用いて、スタティック方式で-5kVの電圧でコロナ帯電し、暗所に10秒間保持した後、タングステンランプを光源として試料面照度が5ルクスになるように10秒間露光し、電子写真特性の評価を行い、次の結果を得た。

V。(帯電の初期電位)=-692V

DD。(暗所での10秒間の電位保持率)

=91%

$E_{1/2}$ (半減露光量) = 1.9ルクス・秒
 V_s (5ルクスで10秒間露光後の電位)
 = 0 V

比較例1)

合成例6)のアゾ化合物の代わりに比較合成例1)のアゾ化合物を用いた他は実施例1)と同様にしてボールミルにて分散液を調製したところ、遠心式粒度分布測定装置(前述)による平均粒径は1 μ m以上であり、電子写真特性測定に適した塗膜を得ることはできなかった。

比較例2)

合成例6)のアゾ化合物の代わりに比較合成例1)のアゾ化合物を用い、ボールミルによる分散時間を90時間とした他は実施例1)と同様にして、遠心式粒度分布測定装置(前述)による平均粒径0.26 μ mの分散液を得た。これを用いた他は実施例1)と同様にして感光板を製造し、電子写真特性を評価した。

V_s = -682 V

DD₁₀ = 90%

それぞれの特性は下記の通りである。

実施例 No.	合成例 No.	V_s (V)	DD ₁₀ (%)	V_s (V)	$E_{1/2}$ (ルクス・秒)
2)	1)	-699	90	-2	2.7
3)	2)	-702	89	-4	2.5
4)	4)	-700	93	-3	3.3
5)	7)	-683	91	-9	3.5
6)	8)	-692	89	-6	2.9
7)	11)	-730	90	0	1.7
8)	12)	-705	88	-2	2.9
9)	14)	-711	94	-5	2.1
10)	15)	-659	95	-9	3.7
11)	16)	-689	92	-5	3.0
12)	17)	-692	90	-5	2.6
13)	18)	-702	83	-4	4.0
14)	21)	-699	86	-6	3.3
15)	23)	-695	89	0	2.4
16)	24)	-683	92	-3	2.7
17)	27)	-726	88	-6	3.7
18)	29)	-753	86	-7	2.9

$E_{1/2}$ = 4.8ルクス・秒

V_s = -30 V

実施例1)の感光体比べ、明らかに感度特性が劣り、残留電位特性も悪い。

比較例3)

合成例6)のアゾ化合物の代わりに比較合成例2)のアゾ化合物を用いた他は実施例1)と同様にして、感光板を製造し、電子写真特性を評価した。

V_s = -695 V

DD₁₀ = 97%

$E_{1/2}$ = 20.5ルクス・秒

V_s = -117 V

実施例1)の感光体比べ、明らかに感度特性が劣り、残留電位特性も悪い。

実施例2~27)

実施例1)における合成例1)のアゾ化合物の代わりに、以下に示す合成例No.のアゾ化合物を用いた他は実施例1)と同様にして感光体を製造した。

19)	30)	-720	91	-5	3.1
20)	33)	-704	90	-2	3.5
21)	34)	-744	83	-1	3.3
22)	37)	-737	81	-3	4.6
23)	38)	-728	88	-1	3.0
24)	40)	-712	86	-2	2.3
25)	43)	-699	91	0	2.2
26)	46)	-753	88	-6	3.2
27)	50)	-706	92	-6	4.4

実施例28)

合成例20)のアゾ化合物3部とポリエステル樹脂(東洋紡「バイロン200」)2部とを、1,2-ジクロロエタン500部中に入れてボールミルで分散させ、分散液をアルミニウム基板上に塗布し、120℃の熱風で30分間乾燥して、膜厚0.5 μ mの電荷発生層を設けた。

その上に、9-エチルカルバゾール-3-カルボアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン10部とボ

リエステル樹脂（東洋紡「バイロン200」）

10部とを、1,2-ジクロロエタン100部中に溶かした溶液を塗布し、60℃の熱風で3時間乾燥して、膜厚15 μ mの電荷輸送層を形成した。

この電子写真感光体の特性を、実施例1)の場合と同様にして測定し、次の結果を得た。

$$\begin{aligned} V_0 &= -700 \text{ V} \\ DD_{10} &= 92\% \\ E_{1/2} &= 1.5 \text{ ルクス} \cdot \text{秒} \\ V_{\infty} &= 0 \text{ V} \end{aligned}$$

実施例29)

実施例28)で製造した電子写真感光体の帯電-放電を1,000回繰り返して、特性の変化を調べた。結果は次の通りであり、繰り返し安定性が度れていることがわかった。

	100回目	1,000回目
V_0 (V)	-705	-695
DD_{10} (%)	91	91
$E_{1/2}$ (ルクス・秒)	1.5	1.5
V_{∞} (V)	-2	-3

42)	35)	-671	90	-1	2.4
43)	36)	-709	90	0	1.8
44)	39)	-682	83	-1	2.5
45)	41)	-671	88	-3	3.4
46)	42)	-710	85	-2	2.8
47)	44)	-738	86	-4	2.6
48)	45)	-698	85	-2	3.0
49)	47)	-689	92	-5	3.1
50)	48)	-699	87	-3	3.3
51)	50)	-718	89	0	2.9

実施例52)

アルミニウム貼り合わせポリエステルフィルム（アルミ箔の膜厚10 μ m）上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体（無水化学「エスレックMP-10」）からなる、厚さ0.02 μ mの中間層を設け、その上に合成例10)のアゾ化合物1部とポリエステル樹脂（東洋紡「バイロン200」）とを、1,4-ジオキサン50部中にボールミルで分散させた分散液を塗布し、120

実施例30~51)

実施例28)における合成例20)のアゾ化合物の代わりに、以下に示す合成例No.のアゾ化合物を用いた他は実施例28)と同様にして感光体を製造した。

それぞれの特性は下記の通りである。

実施例 No.	合成例 No.	V_0 (V)	DD_{10} (%)	V_{∞} (V)	$E_{1/2}$ (ルクス・秒)
30)	3)	-732	85	-1	2.1
31)	5)	-707	92	-3	3.5
32)	9)	-727	83	0	1.9
33)	10)	-690	91	0	2.0
34)	13)	-657	95	-5	2.6
35)	19)	-687	92	-3	2.9
36)	22)	-675	87	-2	3.3
37)	25)	-677	94	-7	2.9
38)	26)	-709	89	0	2.3
39)	28)	-662	91	-2	3.1
40)	31)	-669	92	-3	2.7
41)	32)	-633	87	-2	3.7

℃の熱風で30分間乾燥して膜厚0.2 μ mの電荷発生層を設けた。

その上に9-エチルカルバゾール-3-カルボアルデヒド-II-メチル-II-フェニルヒドラゾン6部とポリカーボネート樹脂（寺人化成「バンライトL-1250」）10部とを、1,2-ジクロロエタン100部中に溶かした溶液を塗布し、60℃の熱風で3時間乾燥して、膜厚12 μ mの電荷輸送層を形成した。

こうして得た電子写真感光体の $E_{1/2}$ を測定したところ、1.6ルクス・秒であった。

この電子写真感光体を、市販の電子写真複写機を改造した試験機に装着し、複写画像を形成させたところ、コントラストが高くて原稿に忠実でかつ解像性の良い鮮明な複写画像が得られた。

また、複写試験を10,000回繰り返しても画像は良好で画質の低下は認められなかった。

特許出願人 大日精化工業株式会社

代理人 弁理士 染谷 仁



手 続 補 正 書

昭和62年11月13日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特 許 願 第232352号

2. 発明の名称

電 子 写 真 感 光 体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6

名称 大 日 精 化 工 業 株 式 会 社

4. 代 理 人

東京都千代田区平河町2-16-6

第3工業ビル7階(☎102)

染 谷 国 際 特 許 事 務 所

電話 東京(03) 230-0071

(7075) 弁理士 染 谷

5. 補正命令の日付 自 発。

6. 補正により増加する発明の数 な し。

7. 補 正 の 対 象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

8. 補 正 の 内 容 別紙のとおり。

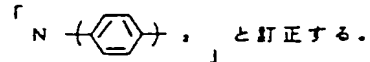
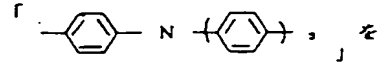
特開昭64-76063(14)

本願明細書を次のとおりに補正する。

(1) 第12ページ下から第6行目「Y⁻」を「X⁻」
と訂正する。

(2) 第13ページ下から第5行目「Y⁻」を「X⁻」
と訂正する。

(3) 同ページ下から第2行目の化学式

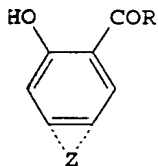


(4) 第14ページ第11行目「Y⁻」を「X⁻」と訂正
する。

(5) 第15ページ下から第5行目「Y⁻」を「X⁻」
と訂正する。

AN .113:162461 CA
 TI Electrophotographic photo receptors containing diazo dyes
 IN Hasegawa, Masaru; Suda, Osamu; Tanaka, Norio; Kono, Toshio; Umezaki,
 Tetsuhiro; Sekino, Toriaki
 PA Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01076063	A2	19890322	JP 1987-232352	19870918
PRAI	JP 1987-232352		19870918		
OS	MARPAT 113:162461				
GI					



AB The title photoreceptor comprises an azo compd. [prepd. by reacting a A (N₂+X⁻)_n (A = n valent org. residue; n = 2-4; X = Cl, Br, BF₄, PF₆, etc.) with o-hydroxyaryl amide I (R = R₁NH; R₁ = cyclohydrocarbyl, heterocyclyl; Z = to form arom. or heteroarom. ring) and an o-hydroxyarylcaboxylate I (R = R₂O; R₂ = Me, Et, Pr, hexyl, PhCH₂, etc.), simultaneously or successively] on an elec. conductive support. The photoreceptor shows high sensitivity, good durability.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ ~~GRAY SCALE DOCUMENTS~~

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.